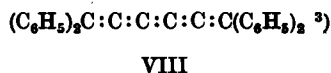
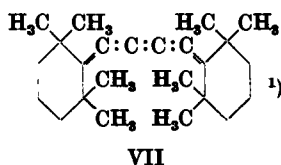
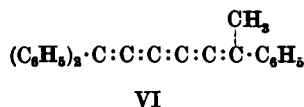
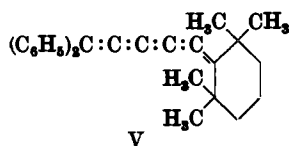
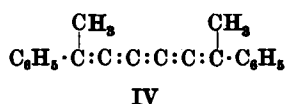
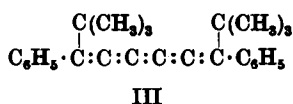
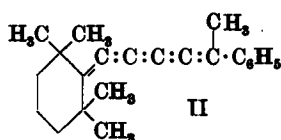
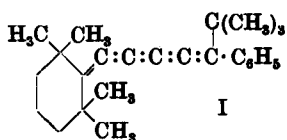


170. Ferdinand Bohlmann und Klaus Kieslich: Konstitution und Lichtabsorption, VII. Mitteil.¹⁾: Über den Einfluß der Phenylchromophore auf die Lichtabsorption der Kumulene

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 14. April 1955)

Es werden eine Reihe von verschiedenen phenylsubstituierten Kumulenen dargestellt. Die Absorptionsspektren zeigen einen klaren Übergang von den rein aliphatischen Vertretern zu den Tetraphenylkumulenen.

Beim Vergleich der UV-Spektren der kürzlich dargestellten aliphatischen Kumulene²⁾ mit denen der Tetraphenylkumulene von R. Kuhn und Mitarbb.³⁾ fallen die ungewöhnlich großen Unterschiede in der Struktur der Kurven auf. Da in anderem Zusammenhang die Frage von Interesse war, wie sich die Spektren von Kumulenen ändern, wenn ungesättigte Reste in Konjugation zum Kumulen-System treten, wurden verschiedene phenylsubstituierte Pentaene dargestellt:



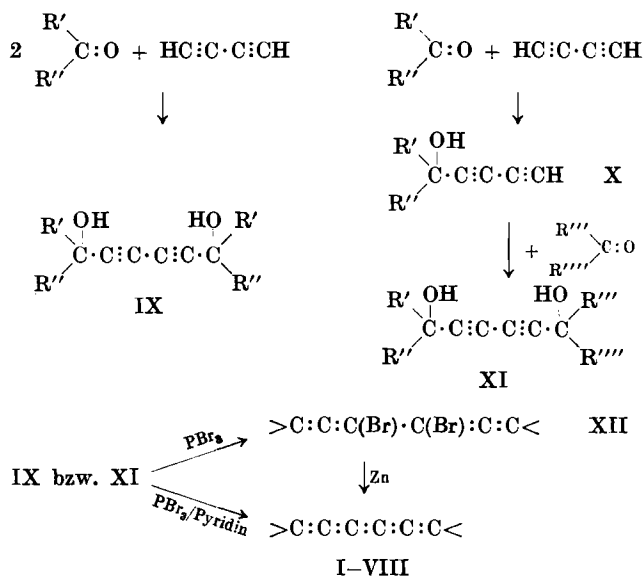
Die Darstellung erfolgte über die entsprechenden Diacetylendiole: Die symmetrischen Diole wurden durch beidseitige Kondensation von Diacetylen

¹⁾ VI. Mitteil.: F. Bohlmann, Chem. Ber. 86, 63 [1953].

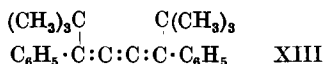
²⁾ F. Bohlmann u. K. Kieslich, Chem. Ber. 87, 1363 [1954].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 783, 1510 [1938]; 73, 1410 [1940]; Chem. Ber. 84, 566 [1951]; 86, 759 [1953]; 87, 598 [1954].

mit den entsprechenden Ketonen erhalten und die unsymmetrischen durch Kondensation eines Ketons mit Diacetylen-mononatrium und anschließende Umsetzung des erhaltenen Carbinols mit dem zweiten Keton:



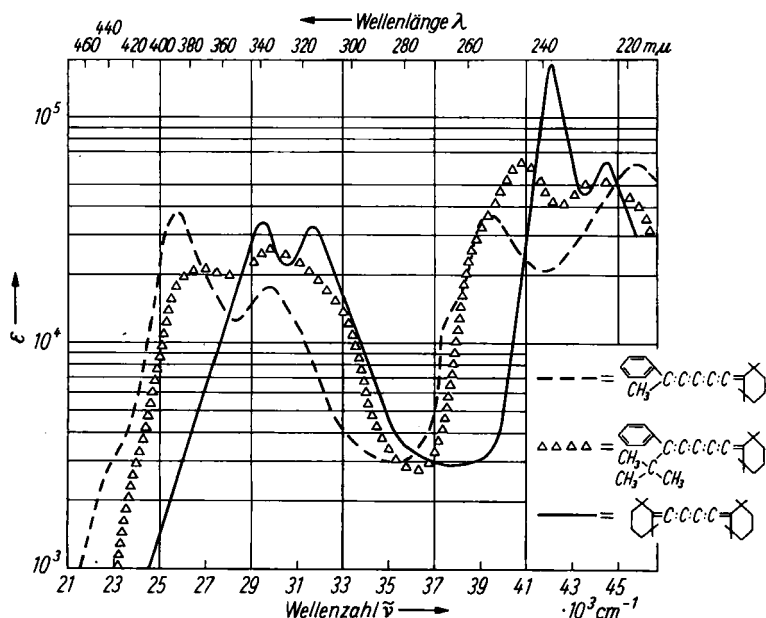
Die Diole wurden entweder direkt mit Phosphortribromid und Pyridin nach R. Kuhn und Mitarbb.³⁾ oder über die Diallen-dibromide und anschließende Bromabsplattung mit Zinkstaub²⁾ in die Kumulene umgewandelt. Zum Vergleich wurde auch noch das dem Pentaen III entsprechende Trien XIII auf analoge Weise dargestellt:



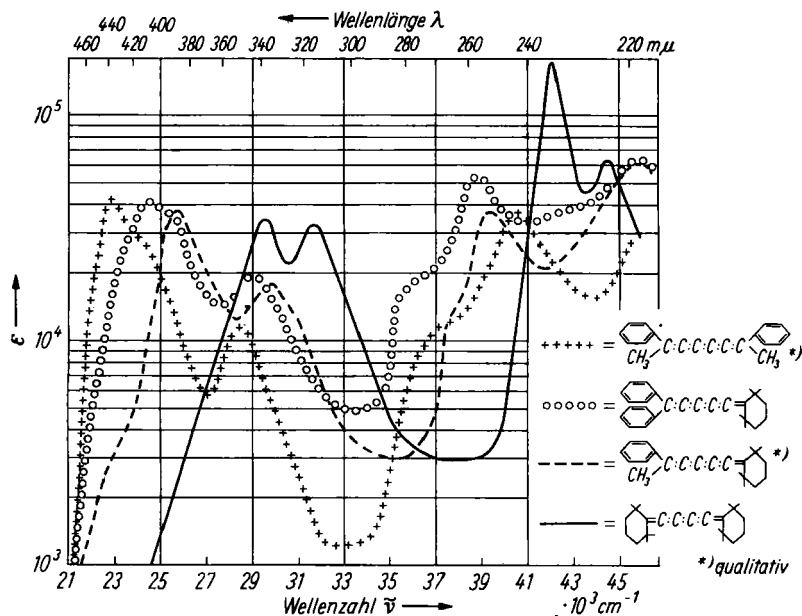
Die Kumulene II, IV und VI sind sehr instabil und konnten nicht mehr analysenrein erhalten werden. Für die Spektren wurden weitgehend chromatographisch gereinigte Proben verwandt. Kumulene mit tert. Butylresten (I und III) sind wesentlich stabiler; aber, wie man aus den Spektren entnehmen kann, macht sich hier bereits die sterische Resonanzbehinderung sehr störend bemerkbar. Beim Pentaen I kommt die Wirkung des Phenylrestes wesentlich weniger zum Ausdruck als bei der entsprechenden Methylverbindung (II). Das Spektrum von I ähnelt noch sehr dem des rein aliphatischen Pentaens (Abbild. 1).

Die sterische Hinderung durch den tert. Butylrest konnte auch schon beim Phenyl-tert.-butyl-keton und dem entsprechenden Dinitro-phenylhydrazon beim Vergleich der Spektren dieser Verbindungen mit denen vom Acetophenon und dessen Derivat gezeigt werden. Sowohl die Extinktion als auch die Lage der Maxima sind erheblich verschieden.

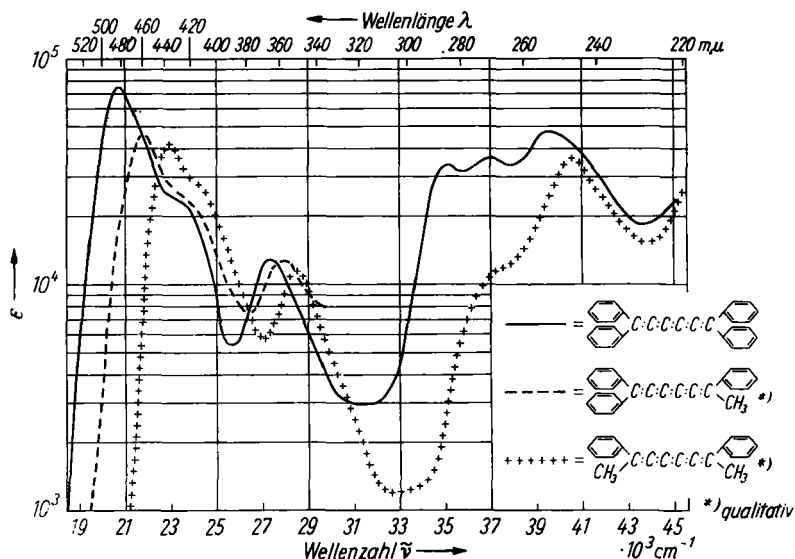
Bei den Spektren der phenylsubstituierten Pentaene (Abbild. 2 und 3) erkennt man sofort, daß schon ein Phenylrest den Charakter der aliphatischen



Abbild. 1. UV-Spektren. --- 1-Methyl-1-phenyl-5-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexylen-(1)]-pentatetraen (II); $\triangle\triangle\triangle$ 1-*tert.*-Butyl-1-phenyl-5-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexylen-(1)]-pentatetraen (I); — 1.4-Bis-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexylen-(1)]-butatrien (VII)

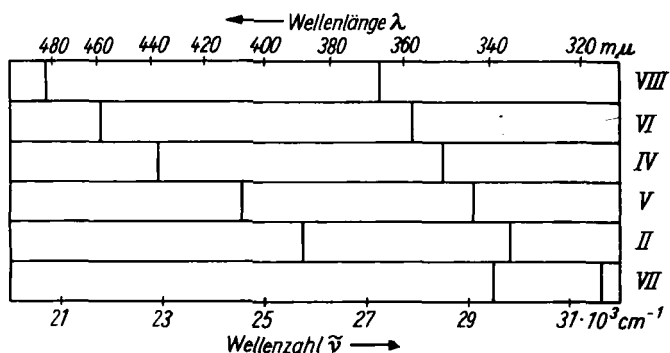


Abbild. 2. UV-Spektren. + + + + 1.6-Dimethyl-1.6-diphenyl-hexapentaen (IV); o o o o 1.1-Diphenyl-5-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexylen-(1)]-pentatetraen (V); --- 1-Methyl-1-phenyl-5-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexylen-(1)]-pentatetraen (II); — 1.4-Bis-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexylen-(1)]-butatrien (VII)



Abbild. 3. UV-Spektren. — 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexapentaen (VIII); ---- 1-Methyl-1.6.6-triphenyl-hexapentaen (VI); + + + 1.6-Dimethyl-1.6-diphenyl-hexapentaen (IV)

Pentaenspektren stark verändert. Jeder neue Phenylrest verschiebt die Absorption ins Langwellige (vergl. Abbild. 4). Diese Verschiebung ist überraschend groß. Für diese Tatsache gibt es vorerst keine Deutung. Auf Grund der Molekülmodelle sollte man erwarten, daß z.B. beim Tetraphenylhexapentaen nur 2 Phenylringe in der Ebene der Kumulenkette liegen können. Demnach dürften sich die beiden anderen Phenylringe nicht an der Resonanz beteiligen können, zumal die beiden restlichen Phenylringe sowieso in einer



Abbild. 4. Übersicht über die Lage der Absorptionsmaxima bei den phenylsubstituierten Kumulen 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexapentaen (VIII), 1-Methyl-1.6.6-triphenyl-hexapentaen (VI), 1.6-Dimethyl-1.6-diphenyl-hexapentaen (IV), 1.1-Diphenyl-5-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyliden-(1)]-pentatetraen (V) und 1-Methyl-1-phenyl-5-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyliden-(1)]-pentatetraen (II) im Vergleich zum rein aliphatisch substituierten 1.4-Bis-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyliden-(1)]-butatrien (VII)

gekreuzten Konjugation zum übrigen chromophoren System stehen. Sie müßten daher einen wesentlich kleineren Einfluß auf die Lage der Absorptionsmaxima ausüben, wie es ja durch die sterische Resonanzbehinderung bei den Kumulenen I und III klar zutage tritt. Das gleiche gilt beispielsweise auch für das 1.1-Diphenyl-äthylen, dessen Absorptionsmaximum kaum langwelliger liegt als dasjenige des Styrols. Offensichtlich müssen bei den hier betrachteten phenyl-substituierten Kumulenen besondere Verhältnisse vorliegen.

Infrarotspektren⁴⁾: Vor kurzem hat W. Otting⁵⁾ die Infrarotspektren der Tetraphenylkumulene gemessen. Es zeigte sich hier bereits, daß die Allenbande zwischen 1900 und 2000 cm^{-1} nur äußerst schwach auftritt. Auch bei den von uns untersuchten Kumulenen liegen die gleichen Verhältnisse vor. Das aliphatische Pentaen VII zeigt in sehr großer Konzentration eine scharfe Bande bei 1990 cm^{-1} , während das entsprechende Trien dort keine Bande erkennen läßt. Unsymmetrisch substituierte Kumulene sollten dagegen eine intensivere Allenbande zeigen⁵⁾. Dies trifft beim Pentaen I nicht zu; die Bande bei 1990 cm^{-1} ist nur unwesentlich verstärkt. Dagegen zeigt das dem Pentaen I entsprechende Diallylen-dibromid vom Typ XII eine intensive scharfe Bande bei 1940 cm^{-1} , wesentlich stärker ausgeprägt als bei dem Dibromid, das dem Kumulen VII entspricht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Alle Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer Modell DU gemessen. Wenn nicht anders angegeben, wurde Äther als Lösungsmittel benutzt. Die Schmelzpunkte wurden auf der Kofler-Bank bestimmt. Für alle ausgeführten Chromatographien wurde Aluminiumoxyd nach Brockmann verwendet. Bei allen empfindlichen Verbindungen wurde unter reinstem Stickstoff gearbeitet.

tert.-Butyl-phenyl-keton: Das Keton wurde nach J. N. Ford und Mitarbb.⁶⁾ durch Umsetzung von Trimethyl-acetylchlorid mit Phenylmagnesiumbromid bei -15° erhalten. Sdp.₅ 88–92°; Ausb. 67% d. Theorie. $\lambda_{\text{max}} = 238.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 6840$).

Das Dinitrophenylhydrazon schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 172°, um wieder zu erstarren und bei 194° endgültig zu schmelzen. $\lambda_{\text{max}} = 361 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 23800$).

1.4-Di-*tert.*-butyl-1.4-diphenyl-butin-(2)-diol-(1.4): Zu 14 ccm Acetylen-dimagnesiumbromid, dargestellt aus 3.6 g Magnesium und 15 g Äthylbromid, und 50 ccm absol. Äther wurden 20 g *tert.*-Butyl-phenyl-keton in 20 ccm Äther zuge tropft und zwei Tage stehengelassen. Abschließend wurde 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei die zähe Acetylen-dimagnesiumbromid-Schicht verschwand und eine fast klare Lösung entstand. Es wurde mit Eis unter Außenkühlung zersetzt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther mehrmals extrahiert. Die Ätherlösungen wurden neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es hinterblieb ein gelbgrünes Öl, das beim Anspritzen mit Methanol schnell erstarrte. Die weißen Kristalle schmolzen, aus Methanol umkristallisiert, bei 70–80°, wurden noch einmal fest und schmolzen endgültig bei 140°. Ausb. 18 g (85% d. Th.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (350.5) Ber. C 82.25 H 8.63 Gef. C 81.33 H 8.64

⁴⁾ Die IR-Spektren wurden in Chloroformlösung im Zeiß-Infrarotspektrometer gemessen.

⁵⁾ Chem. Ber. 87, 611 [1954].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 57, 2619 [1935].

1.4-Di-*tert.*-butyl-1.4-diphenyl-butatrien (XIII): 3.5 g 1.4-Di-*tert.*-butyl-1.4-diphenyl-butin-(2)-diol-(1.4) wurden in 50 ccm Pyridin gelöst und nach R. Kuhn und J. Jahn⁷⁾ mit 2.8 ccm Phosphortribromid in 30 ccm Pyridin versetzt und 1 Stde. stehengelassen. Nach 1stdg. Erwärmen der Lösung auf 90° wurde mit Wasser zersetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherauszüge wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels (letzte Reste i. Vak.) erhielt man einen weitgehend krist. Rückstand, der in Petroläther aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert wurde. Das in den ersten Fraktionen enthaltene Kumulen wurde aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Schmp. 105°. Ausb. 1 g (30% d. Th.). $\lambda_{\max} = 245, 322.5 \mu$ ($\epsilon = 10700, 18500$).

$C_{24}H_{28}$ (316.5) Ber. C 91.08 H 8.92 Gef. C 90.98 H 8.97

1.6-Dimethyl-1.6-diphenyl-hexapentaen (IV): In 40 ccm Pyridin wurden 1.16 g 1.6-Dimethyl-1.6-diphenyl-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6)⁸⁾ mit 1.13 g Phosphortribromid (0.4 ccm) versetzt und nach $\frac{1}{2}$ stdg. Stehenlassen mit Wasser zersetzt. Es wurde mit Petroläther (Sdp. 40–60°) mehrmals extrahiert, die Petrolätherlösung mit verd. Schwefelsäure ausgeschüttelt, neutral gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Bei der Chromatographie konnte in den ersten Fraktionen ein leicht zersetzliches gelbes Öl erhalten werden. $\lambda_{\max} = 246, 351, 437 \mu$ ($\epsilon = 36800, 11600, 42200$).

1.6-Di-*tert.*-butyl-1.6-diphenyl-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) (IX, $R' = C(CH_3)_3$, $R'' = C_6H_5$): 4 g Diacetylen wurden als Diacetylen-dimagnesiumbromid in 100 ccm Tetrahydrofuran mit 26 g *tert.*-Butyl-phenyl-keton in 50 ccm Tetrahydrofuran 2 Tage stehengelassen und 10 Stdn. unter Rühren unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung färbte sich dabei braun, und ein Teil der Grignard-Verbindung des Diacetylens erstarrte. Es wurde wie oben aufgearbeitet. Der weitgehend krist. Rückstand wurde durch Waschen mit Petroläther (Sdp. 40–60°) vom unumgesetzten Ausgangsketon befreit und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 215°. Ausb. 10 g (33% d. Th.).

$C_{26}H_{30}O_2$ (374.5) Ber. C 83.38 H 8.08 Gef. C 83.35 H 8.20

1.6-Di-*tert.*-butyl-1.6-diphenyl-hexapentaen (III): 5.23 g Diol IX ($R' = C(CH_3)_3$, $R'' = C_6H_5$) wurden mit 2 ccm Phosphortribromid (5.7 g) in Benzol 15 Min. zum Sieden erhitzt und nach 10stdg. Stehenlassen mit Eis und Hydrogencarbonatlösung zersetzt. Nach Ausäthern, Trocknen und Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand in Petroläther (Sdp. 40–60°) aufgenommen und chromatographiert. Das erhaltene Bromid schmolz, aus Methanol umkristallisiert, bei 178°. Ausb. 1.05 g (15% d. Th.). $\lambda_{\max} = 247 \mu$ ($\epsilon = 44000$).

500 mg Bromid wurden in 50 ccm absol. Äther mit 5 g frisch aktiviertem Zinkstaub²⁾ unter Rühren 20 Min. unter Rückfluß erhitzt und nach weiteren 10 Min. Rühren vom Zink abfiltriert. Der Äther wurde i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Petroläther aufgenommen und chromatographiert. Das aus den ersten Fraktionen erhaltene grüngelbe Kumulen kristallisierte aus Methanol in faserigen, kleinen Nadeln. Schmp. 128°. Ausb. 206 mg (60% d. Th.). $\lambda_{\max} = 224, 253, 336, 385 \mu$ ($\epsilon = 44600, 47700, 20200, 23600$).

$C_{26}H_{28}$ (340.5) Ber. C 91.71 H 8.29 Gef. C 91.53 H 8.55

1-Methyl-1-phenyl-5-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexylen-(1)]-penta-tetraen (II): 12.3 g Dichlorbutin wurden mit Natriumamid aus 6.9 g Natrium in flüss. Ammoniak in Diacetylen-mononatrium übergeführt und nach Zutropfen von 10 g Acetophenon in 20 ccm absol. Äther 1 Stde. gerührt. Es wurde mit Ammoniumchlorid zersetzt und nach Verdampfen des Ammoniaks in Äther aufgenommen. Die Ätherlösungen wurden mit verd. Schwefelsäure neutralisiert, mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und mit Petroläther (Sdp. 40–60°) angespritzt, wobei als Nebenprodukt gebildetes Diol ausfiel. Nach Einengen des Filtrates wurde mit Benzol-Petroläther (Verhältnis 1:9) chromatographiert. Die mittleren Fraktionen enthielten das Carbinol, was in Proben durch Silbersalzbildung beobachtet werden konnte. Ausb. an rohem Carbinol 10 g, das für die weitere Umsetzung genügend rein ist.

⁷⁾ Chem. Ber. 86, 759 [1953].

⁸⁾ J. Armitage, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1951, 44.

Zu einer Grignard-Lösung aus 3.1 g Magnesium, 12.8 g Äthylbromid und 100 ccm Tetrahydrofuran wurden unter Rühren 10 g dieses Carbinols in 80 ccm Tetrahydrofuran getropft und 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach 2stdg. Stehenlassen wurde die Reaktionslösung mit 9.5 g Tetramethyl-cyclohexanon in 30 ccm Tetrahydrofuran versetzt, 1 Stde. am Rückflußkühler erwärmt und nach weiterem 10stdg. Aufbewahren 5 Stdn. erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung (s. oben) hinterblieb ein schwarzes, stark verunreinigtes Öl, das i. Hochvak. von unumgesetztem Keton befreit und in Benzollösung über eine dünne Schicht Aluminiumoxyd filtriert wurde. Das dunkel gefärbte Öl kristallisierte nicht. Ausb. 6 g rohes Diol.

1 g rohes Diol in 40 ccm Pyridin wurde mit 0.18 ccm Phosphortribromid versetzt, und nach $\frac{1}{2}$ stdg. Stehenlassen mit Wasser zersetzt. Das gebildete Kumulen wurde mit Petroläther extrahiert und wie oben aufgearbeitet. Nach zweimaliger Chromatographie wurde aus den Anfangsfractionen ein gelbes Öl erhalten, das nicht kristallisierte. $\lambda_{\max} = 219, 254, 336, 389 \text{ m}\mu$.

1-*tert.*-Butyl-1-phenyl-5-[1-oxy-2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyl-(1)]-pentadiin-(2.4)-ol-(1): 15 g *tert.*-Butyl-phenyl-keton wurden wie oben mit Diacetylen-mononatrium in flüss. Ammoniak umgesetzt. Zur Reinigung wurde in Petroläther-Benzol (2:1) über Aluminiumoxyd filtriert. Das Filtrat wurde bei Zimmertemp. i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Bei Aufnehmen in wenig Petroläther (Sdp. 40 bis 60°) und Kühlen auf -50° kristallisierte das Reaktionsprodukt aus. Da bei Erwärmen auf -10° das gewünschte Carbinol größtenteils in Lösung ging, konnte das nicht wieder lösliche Diol als Nebenprodukt abfiltriert werden. Nach Abzug des Lösungsmittels i. Vak. bei Zimmertemp. erhielt man 13.4 g Carbinol (60% d. Th.) mit dem Schmp. 40–41°.

15 g Carbinol wurden in 700 ccm flüss. Ammoniak mit Natriumamid aus 5 g Natrium zum Dinatriumsalz umgesetzt und mit 8.7 g Tetramethyl-cyclohexanon in 50 ccm Äther versetzt. Nach 20stdg. Stehenlassen wurde wie oben aufgearbeitet. Unumgesetztes Keton konnte bei 40°/0.01 Torr abgezogen werden. Nach einer Reinigungsfiltration in Benzollösung über Aluminiumoxyd und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieben 22.5 g eines tiefbraunen zähen Öles, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

3.4-Dibrom-1-*tert.*-butyl-1-phenyl-5-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyliden-(1)]-pentatrien-(1.2.4): 15 g rohes Diindiol (s. oben) wurden wie oben mit 4 ccm Phosphortribromid umgesetzt. Das Rohprodukt wurde in Petroläther chromatographiert und das aus den ersten Fractionen erhaltene Dibromid aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 141–142°. Ausb. 6.5 g (30% d. Th.). $\lambda_{\max} = 243.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 46700$).

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{Br}_2$ (492.4) Ber. C 60.98 H 6.55 Gef. C 61.08 H 6.54

1-*tert.*-Butyl-1-phenyl-5-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyliden-(1)]-pentatetraen (I): 2 g Dibromid wurden wie bei III in Äther mit Zinkstaub zum Pentaen umgesetzt. Zur Reinigung wurde in Petroläther chromatographiert. Das aus den tiefgelben Fractionen erhaltene Kumulen wurde aus Äther durch Anspritzen mit Methanol umkristallisiert. Schmp. 140–141°. Ausb. 600 mg (40% d. Th.). $\lambda_{\max} = 226.5, 245, 335, 372 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 51300, 61600, 28300, 20900$).

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}$ (332.5) Ber. C 90.30 H 9.70 Gef. C 90.18 H 9.67

1.1-Diphenyl-5-[2.2.6.6-tetramethyl-cyclohexyliden-(1)]-pentatetraen (V): Aus 18.5 g Dichlorbutin wurde in 700 ccm flüss. Ammoniak mit Natriumamid entspr. 10.2 g Natrium das Mononatriumsalz des Diacetylens gebildet und mit 24.6 g Benzophenon wie oben (S. 1216) umgesetzt. Durch Chromatographie des rotbraunen öligen Rohproduktes in Benzol-Petroläther konnte das in sehr geringen Mengen als Nebenprodukt gebildete Diindiol weitgehend abgetrennt, eine Kristallisation des Mono-oles jedoch nicht erreicht werden. Ausb. an Rohprodukt 28.2 g.

13 g Carbinol wurden wie oben in flüss. Ammoniak mit Natriumamid metallisiert und mit 8.6 g Tetramethyl-cyclohexanon umgesetzt. Aus dem Rohprodukt konnte durch Kugelrohrdestillation bei 400°/0.01 Torr 4.8 g unumgesetztes Keton zurückgewonnen werden. Das verbleibende dunkelbraungefärbte Öl wurde in absol. Pyridin aufgenommen und ohne weitere Reinigung verwendet. Ausb. 7.2 g.

Die so erhaltene Pyridinlösung des Diols wurde wie bei II mit Phosphortribromid umgesetzt. Die Petrolätherlösung wurde chromatographiert, wobei als Nebenprodukt entstandenes Tetraphenyl-hexapentaen als wesentlich langsamer wandernde Zone abgetrennt werden konnte. Das aus den ersten Fraktionen erhaltene orangefarbene Kumen schmolz nach Umkristallisieren aus Äther-Methanol im Röhrchen bei 132°. (Das Heizbad war vor der Bestimmung auf 120° vorgewärmt worden.) Ausb. 52 mg (0.8% d. Th.). $\lambda_{\max} = 219, 259, 344, 409 \text{ m}\mu$. ($\epsilon = 60000, 52000, 18600, 41000$).

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}$ (352.5) Ber. C 91.99 H 8.01 Gef. C 90.84 H 8.01

1-Methyl-1.6.6-triphenyl-hexapentaen (VI): 7 g Carbinol (s. V) wurden wie bei V mit Natriumamid in flüss. Ammoniak metallisiert und mit 3.6 g Acetophenon umgesetzt. Das zähe dunkelgefärbte Öl (10 g) wurde ohne Reinigung weiter umgesetzt.

10 g rohes Diol wurden wie bei II mit Phosphortribromid umgesetzt. Durch Chromatographie konnte das in sehr geringen Mengen als Nebenprodukt entstandene Tetraphenyl-hexapentaen als langsam wandernde Zone abgetrennt werden. In den ersten Fraktionen befand sich das sehr empfindliche Triphenyl-hexapentaen, das beim Abziehen des Lösungsmittels unter Stickstoff schon bei 20° schnell unter Aufhellung polymerisierte. $\lambda_{\max} = 247, 280, 358.5, 459.5 \text{ m}\mu$.

171. Walter Strohmeier: Reindarstellung, Isolierung und Löslichkeiten von Cadmium-, Zink- und Magnesiumdiphenyl und von Magnesiumdiäthyl

[Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 18. April 1955)

Es wird eine Methode beschrieben, um Cadmium-, Zink- und Magnesiumdiphenyl sowie Magnesiumdiäthyl über die Grignard-Verbindungen in einer für physik.-chem. Untersuchungen notwendigen Reinheit darzustellen und in fester Form zu isolieren. Die Löslichkeit der Verbindungen in Heptan, Benzol, Dioxan und Diäthyläther wurde bestimmt.

So zahlreich die Literaturangaben¹⁾ zur Darstellung metallorganischer Verbindungen in Lösung sind, so spärlich sind die Methoden, um diese in fester Form in einer Reinheit zu isolieren, wie sie für physik.-chem. Untersuchungen notwendig ist. Es wurden daher Methoden ausgearbeitet, um auf relativ einfache Weise die Verbindungen Cadmium-, Zink-, Magnesiumdiphenyl und Magnesiumdiäthyl rein zu isolieren, wobei auf ihre Darstellung über die giftigen Quecksilberalkyle und Alkyle bewußt verzichtet wurde. Die im folgenden beschriebenen Verfahren sind auf die Gewinnung eines möglichst reinen Produktes und nicht auf Erhaltung einer maximalen Ausbeute abgestimmt.

Eine Lösung von Magnesiumdiphenyl wurde in Anlehnung an die Versuche von J. Decombe²⁾ und R. Kullmann³⁾ durch Fällung des Magnesiumbromids mit Dioxan aus der Grignard-Lösung hergestellt, da diese Methode relativ einfach ist und ein reines Produkt liefert. Aus dieser Magnesiumdiphenyllösung wurde reines Magnesiumdiphenyl isoliert.

¹⁾ Zusammenstellung bei R. G. Jones u. H. Gilman, Chem. Reviews 54, 835 [1954].

²⁾ C. R. heb. Séances Acad. Sci. 213, 179 [1941].

³⁾ C. R. heb. Séances Acad. Sci. 231, 866 [1950].